

(54) FINE PROCESSING SURFACE TREATMENT

(11) 3-179737 (A) (43) 5.8.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-246860 (22) 21.9.1989 (33) JP (31) 89p.163230 (32) 26.6.1989
 (71) HASHIMOTO KASEI KOGYO K.K. (72) TADAHIRO OMI(2)
 (51) Int. Cl.⁵ H01L21/308, C23F1/24

PURPOSE: To surely execute the chemical protection of a photoresist, to spread properly a functional region for giving wettability in a direction to expand and to make the smoothness of a cleaning surface reveal by a method wherein an aqueous solution containing hydrogen fluoride and ammonium fluoride at a specified amount is used.

CONSTITUTION: There is prepared an aqueous solution containing 0.01-8wt.% hydrogen fluoride and 0.01-15wt.% ammonium fluoride. According to the need, at least one kind chosen from a group of surface active agents consisting of an aliphatic carboxylic acid and its salt, an aliphatic amine and an aliphatic alcohol is made to contain in this aqueous solution. The aliphatic amine which is one kind of the surface active agents is a compound, which is shown by $C_nH_{2n+1}NH_2$ (The n shows an integer of 25 or smaller.), and a secondary or tertiary amine. The aliphatic carboxylic acid is shown by $C_nH_{2n+1}COOH$, the aliphatic carboxylic acid salt is shown by $C_nH_{2n+1}COONH_3R$ and the aliphatic alcohol is a compound which is shown by $C_nH_{2n+1}OH$.

(54) CONTROL OF ETCHING LIQUID

(11) 3-179738 (A) (43) 5.8.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-317601 (22) 8.12.1989
 (71) SUMITOMO METAL MINING CO LTD (72) TAKESHI NAGANAMI(1)
 (51) Int. Cl.⁵ H01L21/308, H05K3/06

PURPOSE: To make it possible to decide correctly the lifetime of an etching liquid in an etching method, which is employed for a polyimide film and in which a hydrazine or the mixed solution of a hydrazine and an amine is used as the etching liquid, by a method wherein the oxidation-reduction potential of the etching liquid is specified.

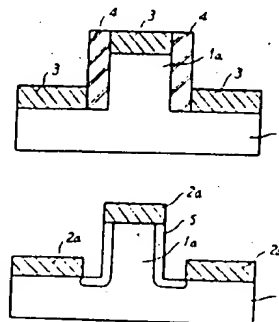
CONSTITUTION: In an etching method, which is employed for a polyimide film and in which a hydrazine or the mixed solution of a hydrazine and an amine is used as an etching liquid, an oxidation-reduction potential of the etching liquid is maintained in -860mv or lower. The amine is an ethylenediamine, a xylenediamine, a trimethylene-diamine, a hexamethylenediamine and the like and in case the mixed solution of a hydrazine and an amine is used, the mixing ratio of the mixed solution is properly selected according to the purpose because an etching rate and an obtainable taper angle vary according to the mixing ratio. Moreover, the total quantity of the mixed solution may be renewed as a method of maintaining the oxidation-reduction potential in -860mv or lower or an unused etching liquid of a low oxidation-reduction potential may be properly replenished.

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR

(11) 3-179739 (A) (43) 5.8.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-318596 (22) 7.12.1989
 (71) NEC CORP (72) TAKEMITSU KUNIO(1)
 (51) Int. Cl.⁵ H01L21/31, H01L21/265

PURPOSE: To dispense with a photolithography process and to dispense with a matching margin by a method wherein a silicon oxide film is formed on a semiconductor substrate having a protrusion part using a chemical vapor growth method, the oxide film on the sidewalls only of the protrusion part is removed using a hydrofluoric acid and thereafter, an impurity is diffused in the sidewall parts only.

CONSTITUTION: A photolithography process and dry etching are used for forming a protrusion part 1a on a silicon substrate 1. Then, a silicon oxide film 2 is formed by a CVD method using an electron cyclotron resonance. The film quality of the formed silicon oxide film at a silicon oxide film region 4 on the sidewalls of the protrusion part 1a is coarser than that of the formed silicon oxide film at a silicon oxide film region 3 in denseness. For this, an etching rate to hydrogen fluoride in the region 4 is large compared to that to hydrogen fluoride in the region 3. Then, the silicon oxide film on the sidewalls only of the part 1a is removed using hydrogen fluoride, boron or phosphorus is diffused using the residual film 2a as a mask for diffusion use and diffused regions 5 are formed.



⑫ 公開特許公報(A)

平3-179737

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月5日

H 01 L 21/308
C 23 F 1/24E 7454-5F
7179-4K

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全13頁)

⑭ 発明の名称 微細加工表面処理剤

⑰ 特 願 平1-246860

⑱ 出 願 平1(1989)9月21日

優先権主張 ⑲ 平1(1989)6月26日 ⑳ 日本(JP)㉑ 特願 平1-163230

⑳ 発 明 者 大 見 忠 弘 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2丁目1番17-301号
 ㉑ 発 明 者 三 木 正 博 大阪府大阪市阿倍野区帝塚山1丁目23番14-521
 ㉒ 発 明 者 菊 山 裕 久 奈良県奈良市あやめ池北3丁目7番13号
 ㉓ 出 願 人 橋本化成工業株式会社 大阪府堺市海山町7丁227番地
 ㉔ 代 理 人 弁理士 尾 関 弘

明 細 書

1. 発明の名称

微細加工表面処理剤

2. 特許請求の範囲

(1) フッ化水素酸、フッ化アンモニウム溶液及び水とから成る混合液で、フッ化水素(HF)を0.01~8重量%未満、及びフッ化アンモニウム(NH₄F)を0.01~15重量%未満含有する微細加工表面処理剤。

(2) フッ化水素0.01~8重量%未満、及びフッ化アンモニウム0.01~15重量%未満含有する水溶液に、脂肪族カルボン酸及びその塩、脂肪族アミン及び脂肪族アルコールからなる界面活性剤の群から選ばれた少なくとも1種を含有せしめてなる微細加工表面処理剤。

(3) フッ化水素0.01~8重量%未満、及びフッ化アンモニウム0.01~15重量%未満含有する水溶液に、脂肪族アミンを含有せしめるとともに、脂肪族カルボン酸及びその塩及び脂肪族アルコールの何れかの少なくとも1種を含有せしめて

成る微細加工表面処理剤。

(4) 微細加工表面処理剤がシリコン酸化膜のエッチング剤である請求項(1)(2)又は(3)に記載の処理剤。

(5) 微細加工表面処理剤がシリコン表面及び半導体素子表面のクリーニング剤である請求項(1)(2)又は(3)に記載の処理剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は微細加工表面処理剤組成物に関し、更に詳しくは半導体素子製造時にシリコンの酸化膜を微細加工するため湿式でエッチングする目的、及びシリコン表面又は微細加工された半導体素子表面をクリーニングする目的に使用して極めて有効である微細加工表面処理剤に関する。

(従来の技術)

半導体集積回路の湿式プロセスにおいて、ウエハ表面及び微細加工表面のクリーニング・エッチング及びパターニングの清浄化・精密化・高度化は、集積度の進展と共に益々必要性が高まってい

る。フッ化水素酸及びフッ化水素・フッ化アンモニウム混合溶液所謂バッファードフッ酸は、共にこのプロセスの重要不可欠の微細加工表面処理剤として、クリーニング・エッチング及びバターニングの目的に使用されているが、サブミクロン超高集積化のために、その高性能化と高機能化が必要となってきた。

バッファードフッ酸は、通常40%フッ化アンモニウム溶液と50%フッ化水素酸を種々の割合で混合し、例えば、100:1から6:1の範囲でシリコン酸化膜エッチング速度を約90Å/分から約1200Å/分に制御してエッチングに用いられている。この場合、バッファードフッ酸の化学組成は、フッ化アンモニウムについて約35~40%、フッ化水素について約0.5~7%であり、フッ化アンモニウムはフッ化水素のエッチング速度の調整とフォトレジストへの化学作用の緩衝のために必要と考えられている。

近年このバッファードフッ酸のウエハ表面構成物に対する濡れ性を改善する方法が種々開発され、

が、これ以上過剰の NH_4F 濃度は、エッチング反応に寄与しない。

従って、低エッチング速度のために40%フッ化アンモニウム対50%フッ化水素酸の配合比を大とすることは、 NH_4F 濃度の不必要な過剰度を益々大きくすることになっている。

- (2) SiO_2 膜と、 HF_2^- イオンの反応によって生成するケイフッ化アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ のバッファードフッ酸溶液に対する溶解度を、種々のバッファードフッ酸組成について測定した結果、この生成物の溶解度は、 NH_4F 濃度増加によって著しく減少することが明らかとなった。

従って、 NH_4F 濃度の不必要な過剰は、微細バターニングエッチング反応の時間的直線性とバターニングの均一性に著しく支障を与えることになっている。

- (3) バッファードフッ酸の濡れ性は、脂肪族炭化水素系界面活性剤の配合によって改善することが出来るが、界面活性剤濃度と界面活性機能の関係には、狭い最適域が存在し、その濃度制御

例えばU.S.P. 4,795,582及び特開昭63-283028号に於いては、炭化水素系界面活性剤として脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸の塩、脂肪族アミン及び脂肪族アルコールを配合して濡れ性を付与することにより、微細エッチング加工の均質性や粒子付着性が改善されている。このバッファードフッ酸の化学組成は、フッ化アンモニウム濃度が高いために、寒冷期に保存中、結晶析出する欠点があることも知られており、これを避けるために低フッ化アンモニウム組成の使用もU.S.P. 3,650,960及び特開昭58-93238号に提案されている。しかし乍ら、バッファードフッ酸のエッチング作用をイオン化学反応機構の面から詳細に追求すると、従来、汎用されてきた化学組成は化学量論的に不適切であるのみならず、むしろ正常なエッチング反応の進行に支障があるという、本質的な欠陥が明らかになった。従来の化学組成の問題点を整理すると、次の如くである。

- (1) SiO_2 膜をエッチングするに必要な HF_2^- イオンの生成には、 HF に等モルの NH_4F が必要である

は重要な管理因子である。

この最適域は、 NH_4F 濃度が大である程狭い。

次に、ウエハ表面及び微細加工表面のクリーニング剤としての稀フッ化水素酸についても、濡れ性の付与によってそのクリーニング機能が飛躍的に改善されることが期待されるが、清浄性・安定性・機能性を満足する界面活性剤が開発されていない。

稀フッ化水素酸を用いるクリーニングは、重要な工程として用いられているが、クリーニング表面の平滑性は、サブミクロンデバイスに於いて極めて重要な因子として着目される。シリコンウエハのバッファードフッ酸エッチング表面には、荒れが発生するが、適切な界面活性剤の配合によって正常化する技術は、例えば、特開昭63-283028号によって開発されている。稀フッ化水素酸によるシリコンウエハのクリーニング表面を検討した結果、その平滑性が損傷されていることが判明した。このような表面欠陥は高集積回路に於いて、例えば、シャロージャンクションの形成に重大な

障害となる。従って、稀フッ化水素酸クリーニングに於いても濡れ性を付与して、表面平滑性を得る手段の開発は、今後の不可欠の技術であると考えられる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、エッチング剤としてのバッファードフッ酸の化学組成をエッチング化学反応の本質的機構が正常に作用し、フォトレジストの化学的保護が確保され、濡れ性付与の機能領域を拡張する方向に通正化することと、クリーニング剤としての稀フッ化水素酸に濡れ性を付与しクリーニング表面の平滑性が発現される方向に改善することにある。

(課題を解決するための手段)

バッファードフッ酸の NH_4F 濃度を15%未満に低下させ、 HF 濃度を8%未満の範囲で調合し SiO_2 膜エッチング速度約1500Å/分までのエッチング能力とレジスト保護能力を維持しながら、サブミクロンパターンエッチングの均一性・完全性を発現できること、及びこの NH_4F 濃度に於いて炭

化水素系界面活性剤の配合領域が拡張されて使用しうる炭素数の範囲が増加し、又界面活性剤の機能領域が拡張されてエッチング表面の清浄性を向上しうることを知った。また稀フッ化水素酸に適量のフッ化アンモニウムを配合することにより、炭化水素系界面活性剤が濡れ性の機能を発現することを認めそれによってクリーニング表面の平滑性が得られることを知り、本発明を完成するに至った。

(発明の構成並びに作用)

本発明の微細加工表面処理剤は、

- (1) フッ化水素酸、フッ化アンモニウム溶液及び水とから成る混合液で、フッ化水素(HF)を0.01~8重量%未満、及びフッ化アンモニウム(NH_4F)を0.01~15重量%未満含有する微細加工表面処理剤。
- (2) フッ化水素0.01~8重量%未満、及びフッ化アンモニウム0.01~15重量%未満含有する水溶液に、脂肪族カルボン酸及びその塩、脂肪族アミン及び脂肪族アルコールからなる界面活性

剤の群から選ばれた少なくとも1種を含有せしめてなる微細加工表面処理剤。

- (3) フッ化水素0.01~8重量%未満、及びフッ化アンモニウム0.01~15重量%未満含有する水溶液に、脂肪族アミンを含有せしめると共に、脂肪族カルボン酸及びその塩及び脂肪族アルコールの何れかの少なくとも1種を含有せしめて成る微細加工表面処理剤。
 - (4) 微細加工表面処理剤がシリコン酸化膜のエッチング剤である請求項(1)(2)又は(3)に記載の処理剤。
 - (5) 微細加工表面処理剤がシリコン表面及び半導体素子表面のクリーニング剤である請求項(1)(2)又は(3)に記載の処理剤。
- から成る。

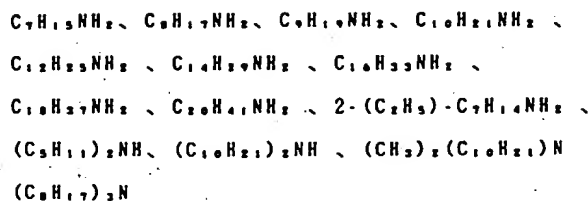
本発明のフッ化アンモニウムの低濃度域では界面活性剤の機能性がより良く発揮される。フッ化アンモニウムの濃い領域では界面活性剤の炭素数が12以下でしか効果を発揮しなかった。フッ化アンモニウムの低濃度のバッファードフッ酸に界

面活性剤を配合して効果のある範囲を調査した結果、フッ化アンモニウム濃度15%未満の領域ではより大きい炭素数の界面活性剤も効果を発揮することを見出した。即ちフッ化アンモニウム濃度を15%未満にすることで濡れ性制御にも好結果を与えた。

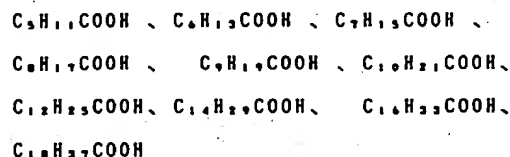
脂肪族アミンは処理剤の接触角を低下させ濡れ性を向上するが、起泡力が大きく、そのままでは半導体製造プロセスに悪影響を与える。この起泡力を抑えるために消泡力のある脂肪族カルボン酸または脂肪族アルコールを添加することにより、起泡力を小さく出来処理剤の機能性を完成することが出来た。更にフッ化アンモニウム濃度の高い領域では脂肪族カルボン酸やアルコールは消泡作用のみしか示さなかったが、15%未満のフッ化アンモニウム濃度域では、消泡作用のみならず濡れ性も改善することを認めた。

本発明で使用される界面活性剤の1種たる脂肪族アミンは、一般式 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{NH}_2$ (m は25以下の整数を表す。)で示される化合物及び第2級ま

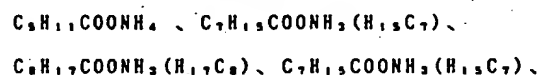
たは第3級アミンである。例示すれば、次の通りである。



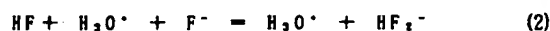
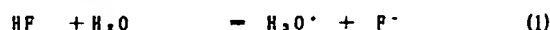
脂肪族カルボン酸は、一般式 $C_nH_{2n+1}COOH$ (n は 25 以下の整数を表す。) で示される化合物である。例示すれば、次の通りである。



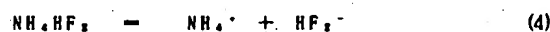
また脂肪族カルボン酸塩は、一般式 $C_nH_{2n+1}COONH_2R$ (R は水素原子又はアルキル基を表す。 n は 25 以下の整数を示す。) で示される塩である。例示すれば次の通りである。



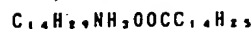
SiO_2 を溶解してケイフッ酸イオン SiF_6^{2-} を生成するには、 HF_2^- イオンの存在が必要である。 HF 溶液を用いて SiO_2 を溶解する反応は、解離式(1)(2)を経て(3)によって進行し、溶解速度は解離式(1)(2)の平衡恒数に依存する。



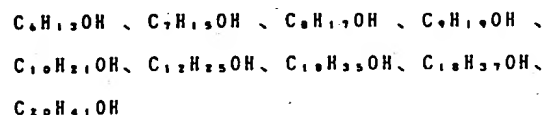
NH_4HF_2 溶液を用いて SiO_2 を溶解する反応は、解離式(4)を経て(3)によって進行し、溶解速度は解離式(4)の平衡恒数のみに依存する。



化学量論比では、 SiO_2 1 モルに対し夫々 HF 8 モル及び NH_4HF_2 4 モルが当量であるが、(1)(2)の解離度が(4)に比べて遥かに小さいため、同一のエッチングレートを得るためには、 NH_4HF_2 に比べて HF は遥かに高濃度を必要とすることは、次の液組成①及び②のエッチングレートから明らかである。



脂肪族アルコールは一般式 $C_nH_{2n+1}OH$ (n は 25 以下の整数を表す。) で示される化合物である。例示すれば、



これ等界面活性剤は 1 種又は 2 種以上の混合系で使用され、その形態としても固体のまま、或いは液状でよい。その添加量は全組成物に対し、10~10000ppm 好ましくは 50~1000ppm 程度である。界面活性剤の添加量が 10ppm より少なければ添加の効果は殆ど認められず、一方 10000ppm より多く添加してもそれにみあう効果が得られない。

本発明の処理剤はレジストへの緩和作用を充分に示すことを認めた。

以下に本発明の基礎となった本発明者による実験結果について説明する。

1. SiO_2 膜エッチングレートと BHF 組成

第 1 表
BHF 組成と SiO_2 膜エッチングレート

液組成	NH_4HF_2 : HF		NH_4F	$(NH_4F : HF)$		エッチングレート Å/min (25℃)
	Mol/l	Mol/l	Mol/l	%	%	
①	—	5	—	(0.0 : 10.0)		800
②	2	—	—	(7.4 : 4.0)		800
③	2	—	8	(37.0 : 4.0)		650

従って、 HF 単独よりも NH_4F を配合した、所謂バフアードフッ酸 BHF を用いる方が効果的であることは明確であるが、 HF に対して NH_4F を当量以上に配合しても溶解反応に何等寄与しないという認識は従来持たれていない。第 1 表の②組成に対し、過剰に NH_4F を配合した③組成は、 NH_4F 濃度増加による(4)式の解離抑制により、 HF 濃度は同一であるに関わらずエッチングレートの低下を示している。

このような SiO_2 膜エッチングレートと BHF 組成の関係を詳細に検討した結果は第 1 図に示した。又第 1 図の A, B, C 及び夫々次のことを要す。

A : 500 Å/min

B : 1000 Å/min

C : 1200 A/min

D : NH₄HF₂

第2表はHF濃度を4%に固定し、NH₄F濃度を變えてエッチングレートを求めたものである。

第2表

NH ₄ F 濃度 (%)	HF 濃度 (%)	エッチングレート
3.5	4	670
3.0	4	721
2.5	4	761
2.0	4	741
1.5	4	784
1.0	4	790
0.5	4	722
0.3	4	475

同様にHF濃度の0.5wt%、1wt%、2wt%、6wt%、8wt%の各々についてもエッチングレートを求めた。一般に必要とされているエッチングレート90~1500 A/minを得るためのBHF組成はNH₄F濃度に関して1.5%以下で充分であって、現在主流として用いられている濃度は3.0~4.0%は、エッチングレートの必要上から全く意味がないことが明らかとなった。

張されるモデルとして計算し、これを第3図に示した。コンタクトホールサイズ10 μ m及び0.5 μ mについて、深さ1 μ mのエッチングを行うとき、(NH₄)₂SiF₆溶解度が1:5の比で異なるBHF溶液の(NH₄)₂SiF₆飽和領域も当然1:5の比で異なるから、NH₄F濃度の大きいBHFの方が(NH₄)₂SiF₆飽和析出による影響を大きく受けることが明らかである。着目すべき第1点は、コンタクトホールサイズとの関係である。(NH₄)₂SiF₆飽和領域はホールサイズの2乗に比例して、ホールサイズの大きい程大である。ホールサイズの大きさと、エッチングムラの関係进行调查し、第2表にこれを示した。10 μ mホールは1 μ m以下のホールに比べて、著しくエッチング欠陥度が高く、(NH₄)₂SiF₆飽和の影響を明確に示している。

着目すべき第2点はホールのアスペクト比との関係である。第3図に示したように、同一飽和領域についてエッチングし得るホールのアスペクト比は、(NH₄)₂SiF₆溶解度に逆比例する。ホールサイズが微小となる程この影響は顕著であり、第3

2. (NH₄)₂SiF₆溶解度とNH₄F濃度

種々のBHF組成溶液に対する(NH₄)₂SiF₆溶解度を測定しこれを第2図に示した。(NH₄)₂SiF₆溶解度はNH₄F濃度と共に著しく減少することが明らかとなった。但し第2図中E、F、G及びHは夫々次のことを表す。HF 0%、HF 0.5%、HF 2.4%、HF 6.0%。

3. SiO₂膜のパターンエッチングに於ける(NH₄)₂SiF₆飽和影響

SiO₂膜のエッチングによりBHF中(NH₄)₂SiF₆濃度が増加し、飽和濃度に達すると、(NH₄)₂SiF₆結晶析出によりエッチングは停止する。(NH₄)₂SiF₆の溶解度データを用いてエッチングポイントに於ける(NH₄)₂SiF₆飽和領域のシュミレーションが可能である。[SiF₆²⁻イオン拡散速度/SiO₂エッチング速度]の濃度・温度等の諸条件による変化及び反応による液組成変化は理想化し難いので、シュミレーションは反応によって生成するSiF₆²⁻イオンがBHFの初期組成に於ける飽和濃度に達する液相部分がエッチング点を中心として半球状に拡

表に示したようにサブミクロンサイズのエッチングに於いてはNH₄F濃度の大きいBHFによるエッチングのアスペクト比は小さく抑制される。

以上のシュミレーション並びにエッチングデータから、NH₄F濃度過剰が如何にエッチングに障害をもたらすかを明らかにした。この第3図中(A)及び(B)は夫々次の場合を示す。

(A) : NH₄F 38.1 %

HF 2.4 %

SpGr 1.114

(NH₄)₂SiF₆の溶解度は1.9/100gBHF(20℃)(B) : NH₄F 15.1 %

HF 2.4 %

SpGr 1.114

(NH₄)₂SiF₆の溶解度は9.4/100gBHF(20℃)

更に着目すべき第3点は、エッチングレート持続性に対する(NH₄)₂SiF₆飽和の影響である。第4図に示すようにNH₄F濃度の大きいBHFは(NH₄)₂SiF₆溶解度が小さいために、エッチングレートの低下がより早く起こる。但し第4図はHF 2.4%で10 μ

mの正方形状ホールの25℃でのエッチング量を測定したものであり、図中A及びBは夫々次のことを表す。

A : NH_4F が38.1%

B : NH_4F が15.0%

以上の1～3の解析データから、フッ化水素・フッ化アンモニウムからなるエッチング組成物を用いるシリコン酸化膜のクリーニング及び微細パターンエッチングに於いて、従来用いられているフッ化アンモニウム濃度15～40%、最も一般的には30～40%は、エッチングレートの低下と生成するケイフッ化アンモニウムの溶解度と低下があり、エッチングムラによる不良率の増大と、微細パターンのエッチングのアスペクト比の障害という重大な欠陥の根本原因であることが解明された。熱酸化膜のエッチングに必要なエッチングレート800～1500Å/min 25℃を得るに必要な NH_4F 濃度は、15%以下好ましくは10%以下が適切であることは第1図の解析データ及び解離式(1)～(4)から明らかとなった。

少ない界面活性剤の機能濃度域の幅が広いことを見出した。又低 NH_4F 濃度域ではシリコン酸化膜エッチング時のシミの発生は認められなかった。この結果 NH_4F 濃度15%未満のバッファードフッ酸では界面活性剤の機能濃度域が拡張されているので、濡れ性と清浄性に優れたバッファードフッ酸を充分広い管理幅で調整できることが可能となった。尚第5図(イ)、(ロ)及び(ハ)は夫々次のことを表す。又第5図は(イ)～(ハ)に於けるAは接触角、Bは粒子数を示す。

- | | | |
|-----|--------------------------------|----------|
| (イ) | HF : 5.4 % | } の場合は○印 |
| | NH_4F : 15.0 % | |
| | HF : 5.4 % | } の場合は●印 |
| | NH_4F : 30.0 % | |
| (ロ) | HF : 2.4 % | } の場合は○印 |
| | NH_4F : 15.0 % | |
| | HF : 2.4 % | } の場合は●印 |
| | NH_4F : 38.1 % | |
| (ハ) | HF : 0.5 % | } の場合は○印 |
| | NH_4F : 15.0 % | |

4. 界面活性剤機能領域と NH_4F 濃度

バッファードフッ酸に炭化水素系界面活性剤を配合することにより接触角を減少させてウエハー表面への濡れ性を向上させることができると共に、界面活性剤の特定濃度域に於いてバッファードフッ酸中の微粒子の濾過清浄化を行うことができる。このような界面活性剤濃度領域を機能濃度域と呼び、この機能濃度域がバッファードフッ酸中の NH_4F 濃度に依存することを明らかにし、これを第5図に示した。

界面活性剤を添加していくに従って接触角が低下していくが、ある濃度で一定になってしまう。この濃度点を臨界ミセル濃度(CMC)点という。 NH_4F 濃度が濃い場合はCMC点への到達曲線が急勾配であると共に粒子数の少ない界面活性剤の機能濃度域の幅が狭い。又この管理幅を少し超えて界面活性剤を添加するとシリコン酸化膜のエッチング時に、ミセルによるシミが検出されることがある。これに対して、 NH_4F 濃度15%未満の場合はCMC到達勾配が緩やかであると共に粒子数の

$\left. \begin{array}{l} \text{HF} : 0.5 \% \\ \text{NH}_4\text{F} : 39.6 \% \end{array} \right\}$ の場合は●印

5. 結晶化温度

高 NH_4F 濃度域に於いて、バッファードフッ酸は冬期に NH_4HF_2 の結晶析出を起こし、ウェットエッチングプロセスに於いてエッチング速度に変化を与えトラブルを起こす。 NH_4F 濃度を変化させると結晶の析出には2つの関係線が存在することを見出した。1つは凝固点降下曲線であり、他の1つは結晶化曲線である。 NH_4F 濃度の低い領域では、 NH_4F が増すに従って凝固点が低下してくる。この領域で析出する固相は氷である。約15%で最低点を示し、それ以降は結晶化領域になり結晶析出温度が上昇する。この領域で析出する固相は NH_4HF_2 である。これらの結果を第6図に示した。 NH_4F 濃度を15%未満にすることにより、 NH_4HF_2 の結晶析出をかなり低い温度まで防げるようになった。又氷結は起こっても、温度を上げることにより容易に溶解するのでエッチングレートへの影響はない。

但し第 6 図中の記号は夫々次のことを示す。

- ① : HF 4%
- ② : 同 6%
- ③ : 同 8%

6. クリーニング表面の平滑性

シリコン表面又は微細加工された半導体素子表面をクリーニングするのに、一般的にはフッ化水素酸の稀薄溶液が使用されている。しかし稀フッ化水素酸でクリーニングするとクリーニング表面に荒れを与えることが認められた。荒れを防止するためには界面活性剤の添加が必要であるが、稀フッ化水素酸の濡れ性や低粒子性等の機能を与える界面活性剤の適当なものが見当たらない。ところが稀フッ化水素酸に NH_4F を少し添加すると諸機能を発揮する界面活性剤の添加が可能となることを認めた。稀フッ化水素酸と同じエッチングレートを有するようにフッ化アンモニウムと本発明の界面活性剤を添加すると、濡れ性が向上すると共にクリーニング面の荒れを防止することが見出された。これらの結果を第 14 表に示した。クリー

ニング面が平滑化されることにより、シャロー Junction の形成が容易となった。

また特にクリーニング性については界面活性剤を併用することが好ましく、特に脂肪族アミンと脂肪族カルボン酸または脂肪族アルコールの少なくとも 1 種との併用が好ましい。

(発明の効果)

フッ化アンモニウム濃度を低下させることによりケイフッ化アンモニウムの溶解度を増しパターンエッチングの不良率を無くすると同時にアスペクト比の高いエッチングにも効果を発揮することを明らかにした。従来のバッファードフッ酸よりフッ化アンモニウム濃度が低いことにより、炭化水素系界面活性剤の炭素数のより大きいものが使用でき、濡れ性や清浄性という機能性がよく発揮されると共に添加量の幅を広くでき管理が容易となった。フッ化アンモニウム濃度が低くても充分レジストへの化学作用を緩和することも認め、高集積度の半導体素子又はシリコンウエハーや微細加工された表面のクリーニングにも効果的な作用を

示し、シャロー Junction の形成時に表面を平滑化でき、従来の障害が除去できる。

(実施例)

以下に実施例を示して本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1

第 3 表に示す所定の HF 濃度で且つ NH_4F 濃度 9.9 %の組成液を用いて $10\mu\text{m}$ のコンタクトホールをエッチングした。その時の不良率を光学顕微鏡で測定した。この結果を第 3 表に示す。

第 3 表

NH_4F 濃度 (%)	HF 濃度 (%)	エッチング深さ (Å)	不良率 (%)
9.9	0.5	3 0 0 0	0
"	0.5	5 0 0 0	0
"	0.5	7 0 0 0	0
"	2.4	3 0 0 0	0
"	2.4	5 0 0 0	0
"	2.4	7 0 0 0	0
"	5.4	3 0 0 0	0
"	5.4	5 0 0 0	0
"	5.4	7 0 0 0	0

比較例 1

第 4 表に示す所定の組成液を用い実施例 1 と同様に処理した。この結果を第 4 表に示す。

第 4 表

液 組 成		エッチング深さ (Å)	不良率 (%)
NH_4F 濃度 (%)	HF 濃度 (%)		
39.6	0.5	3 0 0 0	99.6
39.6	0.5	5 0 0 0	100
39.6	0.5	7 0 0 0	100
38.1	2.4	3 0 0 0	99.5
38.1	2.4	5 0 0 0	100
38.1	2.4	7 0 0 0	99.3
30.0	5.4	3 0 0 0	96.9
30.0	5.4	5 0 0 0	97.4
30.0	5.4	7 0 0 0	96.5

実施例 2

第 5 表に示す所定の組成液を用いて種々の大きさのコンタクトホールをエッチングした。このときの不良率を光学顕微鏡で測定した。この結果を第 5 表に示す。

第 5 表

液 組 成		コンタクトホール のサイズ (μ m)	不良率 (%)
NH ₄ F濃度 (%)	HF濃度 (%)		
9.9	0.5	10.0	0
"	"	1.0	"
"	"	0.9	"
"	"	0.8	"
"	"	0.9	"
"	2.4	10.0	"
"	"	1.0	"
"	"	0.9	"
"	"	0.8	"
"	"	0.7	"
"	5.4	10.0	"
"	"	1.0	"
"	"	0.9	"
"	"	0.8	"
"	"	0.7	"

比較例

第 6 表に示す所定の組成液を用いて種々の大きさのコンタクトホールをエッチングした。この時の不良率を光学顕微鏡で測定した。この結果を第 6 表に示す。

第 6 表

液 組 成		コンタクトホール のサイズ (μ m)	不良率 (%)
NH ₄ F濃度 (%)	HF濃度 (%)		
39.6	0.5	10.0	99.6
"	"	1.0	91.5
"	"	0.9	91.0
"	"	0.8	86.6
"	"	0.9	68.9
38.1	2.4	10.0	99.5
"	"	1.0	74.2
"	"	0.9	61.0
"	"	0.8	43.8
"	"	0.7	38.9
30.0	5.4	10.0	96.9
"	"	1.0	71.1
"	"	0.9	59.8
"	"	0.8	45.3
"	"	0.7	40.1

実施例 3

HF濃度 0.5 %、NH₄F濃度 9.9 %の組成液で 0.7 μ m のコンタクトホールを一定時間エッチングした後、その断面を電子顕微鏡よりエッチングされた深さを測定し、その時のアスペクト比（開孔巾／深さ）を求めた。この結果を第 7 表に示す。

第 7 表

液 組 成		エッチング 時間 (min)	アスペクト比
NH ₄ F濃度 (%)	HF濃度 (%)		
9.9	0.5	3 0	0.43
"	"	5 0	0.74
"	"	7 0	1.00

比較例 3

実施例 3 に於いてその NH₄F濃度を 39.6 % となし、その他は全て同様に処理した。この結果を第 8 表に示す。

第 8 表

液 組 成		エッチング 時間 (min)	アスペクト比
NH ₄ F濃度 (%)	HF濃度 (%)		
39.6	0.5	3 0	0.10
"	"	5 0	0.30
"	"	7 0	0.40

実施例 4

HF濃度 2.4 %、NH₄F濃度 9.9 %の組成液で 10 μ m のコンタクトホールのエッチングされた深さを段差計を用いて測定した。結果を第 9 表に示す。

第 9 表

液 組 成		エッチング 時間 (min)	エッチング量 (μ m)
NH ₄ F濃度 (%)	HF濃度 (%)		
9.9	2.4	6	3 1 0 0
"	"	1 0	5 1 0 0
"	"	1 4	7 2 0 0

その結果を第 4 図に示した。エッチング速度線は原点を通る直線になり、エッチング速度が一定である。

比較例 4

実施例 4 に於いて NH₄F濃度を 38.1 % となし、その他は全て同様に処理した。結果を第 10 表に示す。

第 10 表

液 組 成		エッチング 時間 (min)	エッチング量 (μ m)
NH ₄ F濃度 (%)	HF濃度 (%)		
38.1	2.4	8	2 0 5 0
"	"	12.5	4 2 5 0
"	"	18.0	6 3 0 0

第 4 図に示したようにエッチング速度線原点を通らない、即ちエッチングの開始が遅く又エッチ

ング時間とともにエッチング速度が低下する。

実施例 5

NH₄F 濃度 5 % に第 11 表に示す所定の濃度の HF を加えた溶液で 10 μm のコンタクトホールをエッチングし、その結果を光学顕微鏡で測定した。この結果を第 11 表に示す。

第 1 1 表

エッチング深さ (μm)	10 μm コンタクトホールの不良率 (%)			
	NH ₄ F 濃度 (%)	HF 濃度		
		0.5 %	2.4 %	6.0 %
3 0 0 0	5.0	0	0	0
5 0 0 0	"	0	0	0
7 0 0 0	"	0	0	0

実施例 6

NH₄F 濃度 9.9 %、HF 濃度 0.5 % の組成液に下記第 1 2 表に示す所定の界面活性剤を所定量添加し、10 μm 及び 1.0 μm のコンタクトホールをエッチングした。この時の不良率は光学顕微鏡で観察して測定した。この結果を第 1 2 表に併記する。

上の SiO₂ のエッチングを行い、シリコンウエハー上を顕微鏡で検査した結果シミは認められなかった。結果を第 1 3 表に示した。

比較例 5

フッ化アンモニウム 38.1 %、フッ化水素酸 2.4 % 含有する水溶液に C₁₂H₂₅NH₂ 100ppm 及び C₈H₁₇COOH 60ppm を添加した溶液でシリコンウエハー上の SiO₂ のエッチングを行った結果シミが発生した。結果を第 1 3 表に示した。

但し、上記実施例 7 及び比較例 5 のシミが発生したということは均一に SiO₂ がエッチングされずにシミ状になって残存していることを示す。また比較例 5 から明らかなように界面活性剤を添加する場合フッ化アンモニウムの含有量が高いとシミが発生するため多量の界面活性剤を添加できないことを示している。

又例えば界面活性剤を併用しても、フッ化アンモニウムの濃度が高いと好結果が得られないことも示している。

第 1 2 表

界面活性剤		不良率 (%)	
種 類	濃 度	10 μm コンタクトホール	1 μm コンタクトホール
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ C ₈ H ₁₇ COOH	5 0 0 2 0 0	0	0
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅ OH	1 4 0 8 0	0	0
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅ COOH	1 0 0 6 0	0	0
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅ OH	8 0 4 0	0	0
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ C ₈ H ₁₇ COOH	6 0 2 0	0	0
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅ OH	8 0 0 2 5 0 2 0 0 1 5 0 1 0 0 1 0 0	0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0

実施例 7

フッ化アンモニウム 14 %、フッ化水素酸 2.4 % 含有する水溶液に、C₁₂H₂₅NH₂ 800ppm 及び C₈H₁₇COOH 400ppm 添加した溶液シリコンウエハー

第 1 3 表

	実施例 7	比較例 5
エッチング組成 NH ₄ F HF	14.0 % 2.4 %	38.1 % 2.4 %
C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ C ₈ H ₁₇ COOH	800 ppm 400 ppm	100 ppm 60 ppm
シミの検出率	0 %	5~10 %

実施例 8

CZ 法で製造された P 型シリコンウエハーを NH₄F 5.0 %、HF 1.7 %、C₁₂H₂₅NH₂ 80ppm 及び C₈H₁₇COOH 40ppm 含有する水溶液でクリーニングした後顕微鏡検査した結果、ウエハーの表面は平滑であった。結果を第 1 4 表に示した。

比較例 6

実施例 8 と同一エッチング速度を有する 4.9 % HF 水溶液で CZ 法で製造した P 型シリコンウエハーをクリーニングした結果、表面に荒れが認められた。結果を第 1 4 表に示す。

第 1 4 表

	実施例 8	比較例 6
クリーニング液組成	NH ₄ F 5.0 % HF 1.7 % C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ 80ppm C ₁₂ H ₂₅ COOH 40ppm	HF 4.9 %
エッチングレート	300 Å/min	300 Å/min
接触角	32 度	79 度
ウエハー面	平滑	荒れる
SEM 写真の模擬図	第 7 図 A	第 7 図 B

実施例 9

本発明の処理剤を用い、シリコンウエハー上に膜厚 13000 Å のレジスト (OFPR - 800) を塗布し、10 μm のコンタクトホールを開けてエッチングした。顕微鏡検査の結果、レジストに異常は認められなかった。結果を第 1 5 表に示す。

第 1 5 表

組成	NH ₄ F 10 % HF 4.0 % C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ 100 ppm C ₁₂ H ₂₅ COOH 80 ppm	14.5 % 5.0 % 150 ppm 100 ppm
エッチングレート	800 Å/min	1000 Å/min
レジスト異常の有無	無	無

実施例 10

NH₄F 10% 及び HF 1% 含有する水溶液に界面活性剤を添加し、その泡立ちを調べた。

泡立ちの測定は、内径 30 mm、高さ 70 mm のプラスチック容器に処理剤 10 ml を入れ、10 秒間振とうした後、消泡するまでの時間を求めて行った。

各実験例共、シリコンへの濡れ性は良く、それを接触角で表示した。結果を第 1 6 表に示した。

第 1 6 表

RUN	界面活性剤	添加量 (ppm)	消泡時間 (分)	接触角 (度)
1	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	1500	3 以上	35
2	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅ COOH	1000 300	1 以下	36
3	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅ OH	1000 300	1 以下	35
4	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	200	3 以上	40
5	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅ COOH	130 40	1 以下	39
6	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅ OH	130 40	1 以下	39

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は SiO₂ 膜のエッチングレートと BHF 組成の 25℃ での関係を示す図面である。第 2 図は種々の BHF 組成に対する (NH₄)₂SiF₆ の 25℃ での溶解度を示すグラフである。第 3 図はコンタクトホールエッチングに於ける BHF 溶液の (NH₄)₂SiF₆ 飽和領域のシュミレーション (SiO₂ + BHF → (NH₄)₂SiF₆) を示す説明図である。第 4 図は (NH₄)₂SiF₆ 生成によるエッチングレート抑制効果を示す図面である。

第 5 図は界面活性剤の機能濃度領域を示す説明図である。第 6 図は結晶化濃度を示すグラフである。また第 7 図はいずれもウエハー表面の顕微鏡写真の模擬図である。

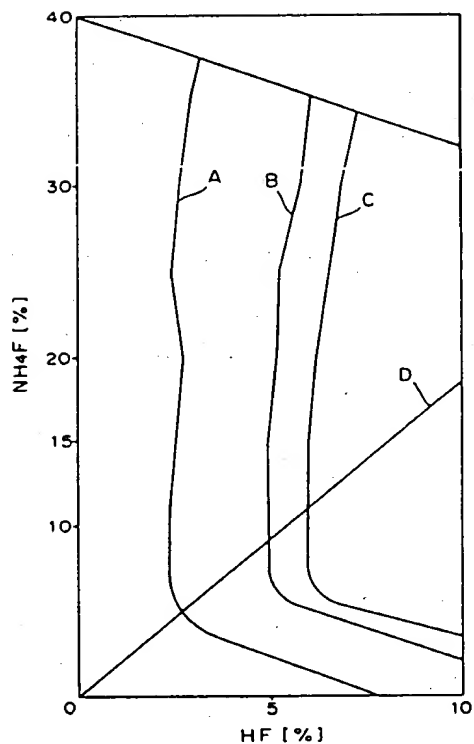
(以 上)

特許出願人 橋本化成工業株式会社
代理人 尾 関 弘



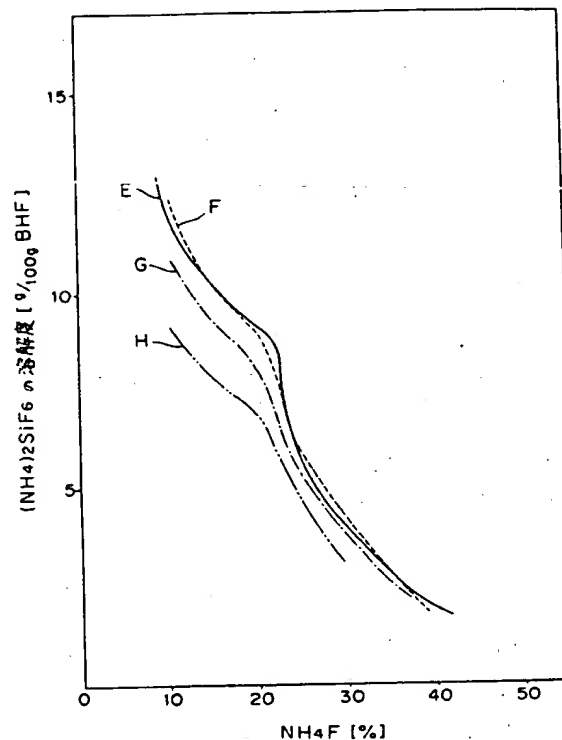
第 1 図

(SiO_2 膜のエッチングレートと BHF 組成)



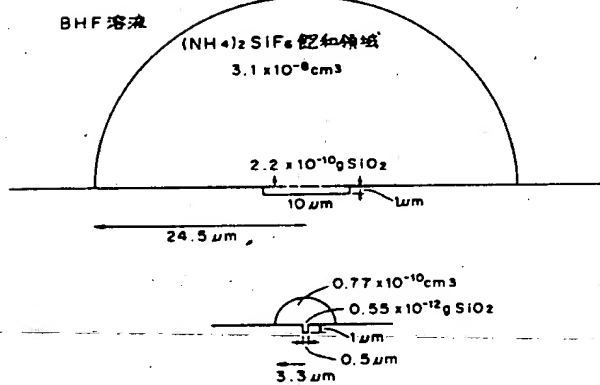
第 2 図

(種々の BHF に対する $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ の溶解度)

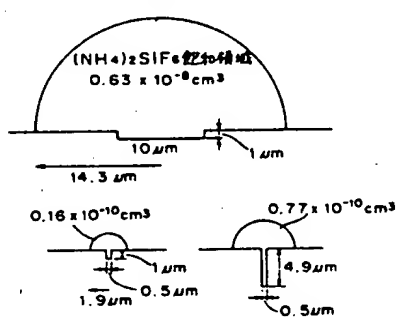


第 3 図

(A)

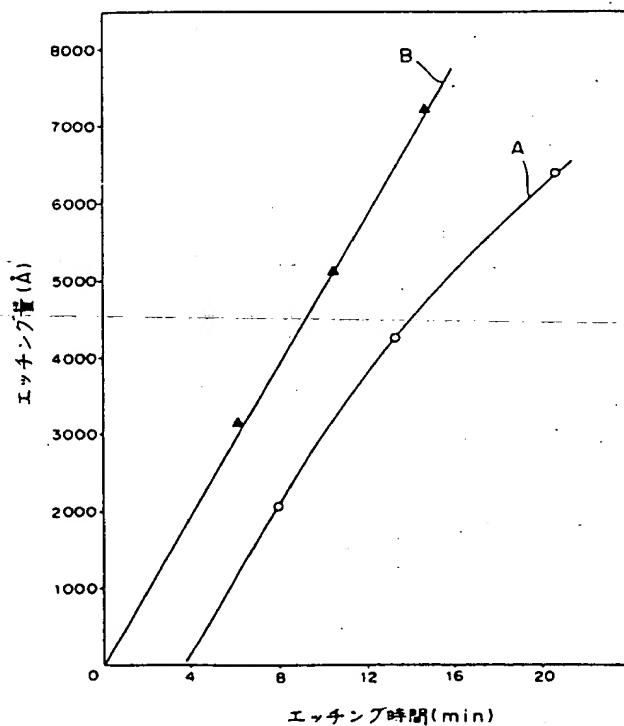


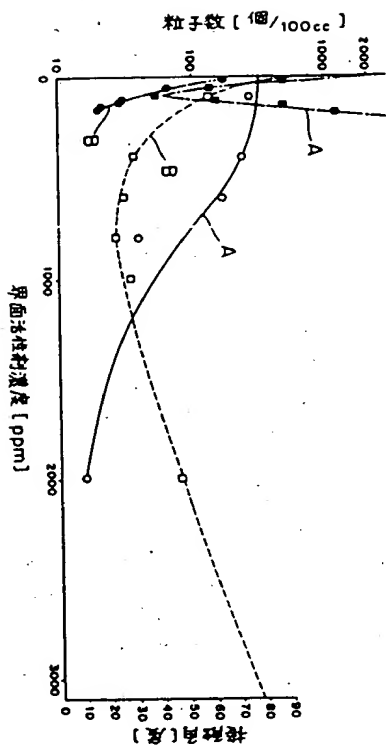
(B)



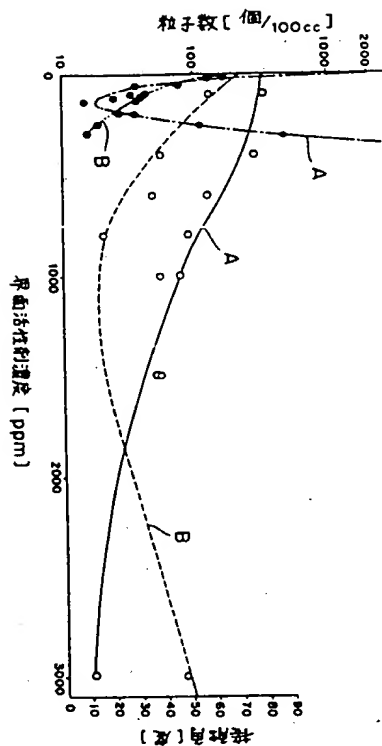
第 4 図

($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 生成によるエッチングレート抑制効果)

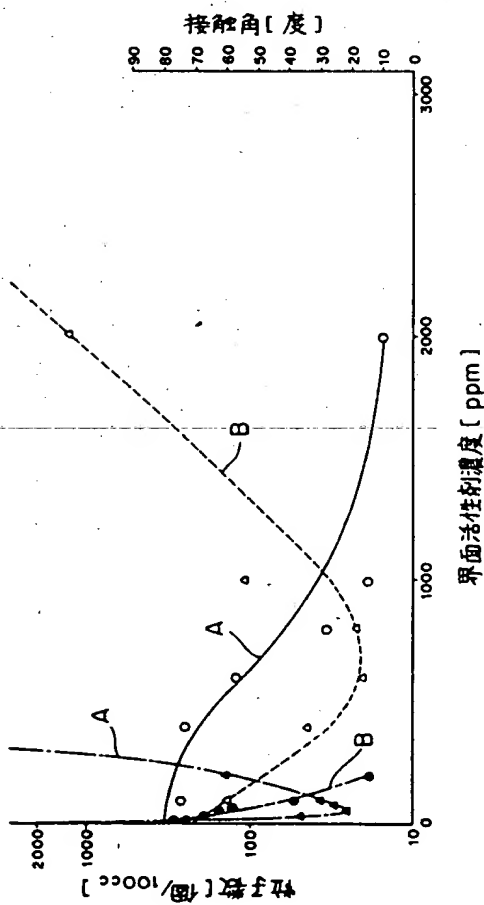




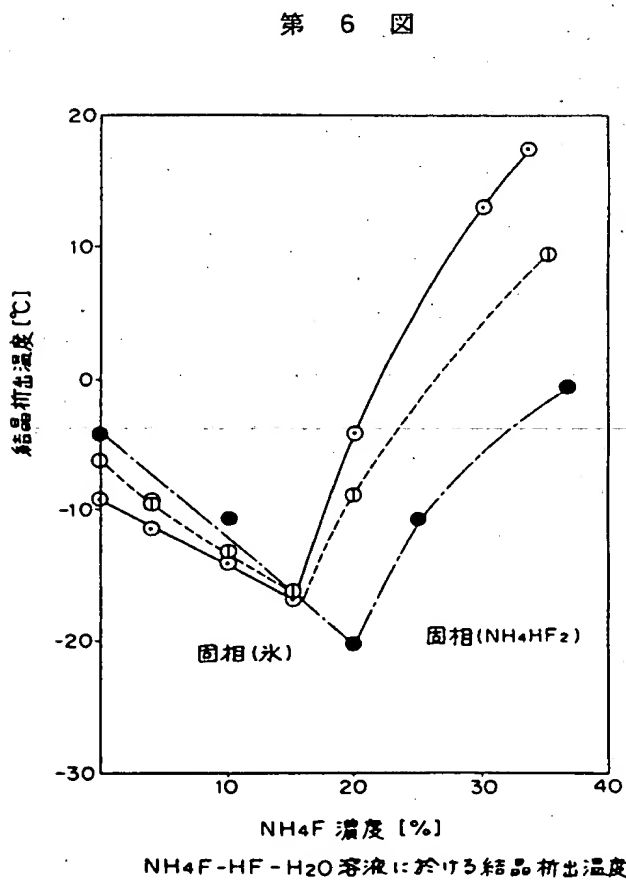
第 5 図 (b)



第 5 図 (r)
(界面活性剤投与領域)

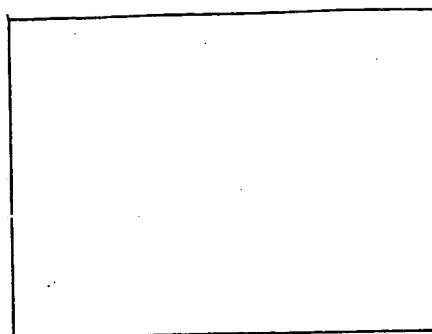


第 5 図 (v)



第 6 図

第 7 図 A



第 7 図 B

